第42卷 第4期
2022年8月

桂林电子科技大学学报
Journal of Guilin University of Electronic Technology

Vol. 42, No. 4
Aug. 2022

空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球的合成及其储钠性能

韦合春[1]，庞 浩[1]，李焕坚[1]，颜东亮[1,2]

（1.桂林电子科技大学 材料科学与工程学院，广西 桂林 541004；
2.桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室，广西 桂林 541004）

摘 要：为了探究三元过渡金属氧化物作为钠电负极的电化学性能，通过水热法成功制备了直径约230 nm的空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球。所制备的空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球具有32.6 m^2/g 的高比表面积以及良好的分散性。空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球用作钠离子电池负极时显示出良好的循环寿命和倍率性能：在200 mA/g的电流密度下循环800圈之后还有178.5 mA·h/g的放电比容量，容量保持率高达91.6%；在电流密度为500 mA/g下经过800圈循环后，容量保持率为89.3%。此外，在电流密度为100、200、500、1 000和2 000 mA/g时，平均放电比容量分别为212.7、191.4、148、121.8和100 mA·h/g。空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球电极良好的电化学性能可归因于其独特的纳米空心结构、高的比表面积及缩短了的电子和离子的传输途径，改善了其在 Na^+ 嵌/脱过程中的电化学性能。

关键词：$Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$；钠离子电池；负极材料；空心纳米球
中图分类号：TB34 **文献标志码**：A **文章编号**：1673-808X(2022)04-0339-06

Synthesis of hollow $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ nanospheres and their Na storage performance

WEI Hechun[1], PANG Hao[1], LI Huanjian[1], YAN Dongliang[1,2]

(1. School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
2. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: In order to study the electrochemical performance of ternary transition metal oxide as a sodium electrode, hollow $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ nanospheres with a diameter of approximately 230 nm were prepared through hydrothermal method. The prepared hollow $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ nanospheres have a high specific surface area of 32.6 m^2/g and good dispersibility. Hollow $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ nanospheres show good cycle life and rate performance when used as the negative electrode of sodium ion batteries: After 800 cycles at a current density of 200 mA/g, there is still a discharge specific capacity of 178.5 mA·h/g, and the capacity retention rate is as high as 91.6%; After 800 cycles at a current density of 500 mA/g, the capacity retention rate is 89.3%. In addition, when the current density is 100, 200, 500, 1 000 and 2 000 mA/g, the average discharge specific capacity is 212.7, 191.4, 148, 121.8 and 100 mA·h/g, respectively. The good electrochemical performance of the hollow $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ nanosphere electrode can be due to its unique hollow structure of the nanosphere, high specific surface area and shortened electron and ion transmission path, which improve its electrochemical performance during the Na^+ insertion/desorption process.

Key words: $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$; sodium ion battery; anode material; hollow nanospheres

由于钠资源的丰富、成本低及锂与钠之间相似的物理化学性质，近年来，钠离子电池（SIB）已被认为是替代锂离子电池（LIB）最有可能的候选者[1-2]。但是，相比于锂离子较小的半径（0.076 nm），钠离子电池在储能过程中受钠离子较大的半径（0.102 nm）影响，较大的离子半径严重阻碍了SIB的实用性，使得

收稿日期：2020-12-23
基金项目：国家自然科学基金(51764011,51974098,51564006)；广西自然科学基金(2017GXNSFDA198021,2020GXNSFAA159037)
通信作者：颜东亮(1971—)，男，教授，博士，研究方向为无机材料。E-mail:chemydl@163.com
引文格式：韦合春，庞浩，李焕坚，等.空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球的合成及其储钠性能[J].桂林电子科技大学学报，2022,42(4):339-344.

钠电池电极材料面临更大的考验[3-4]，很难将 LIB 负极材料全部应用于 SIB 电池负极材料，如石墨和硅[5]。目前在研究的 SIB 的各种负极材料中，金属氧化物由于其较高的理论容量而备受关注，特别是对于铁基金属氧化物[6]。在过渡金属氧化物体系中，锌镍铁氧体因其毒性小、成本低、环保以及其理论比容量(720～900 mA·h/g)比石墨(372 mA·h/g)高而成为电池潜在的负极材料[7]。此外，锌镍铁氧体由于其铁、锌、镍的互补和协同作用而提高了电子和离子电导率，从而改善了电化学性能，因而引起了更多关注[8]。然而，它在电化学储能中仍存在容量衰减快、倍率性能差等问题[9-12]。

为了解决上述问题，可通过设计和构造具有特殊形态的纳米结构材料或制造过渡金属氧化物/碳基复合材料来改善电化学性能[9-10,13]。空心纳米球结构由于具有丰富的电化学反应活性位点和缩短的电子/离子扩散距离而表现出更高的比容量、良好的倍率性和优异的循环稳定性[14-17]。因此，采用一种简单的 PVP 辅助水热法合成了空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球，研究其作为钠离子电池负极材料的电化学性能。

1 实验

1.1 空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球的制备

分别将 1.25 mmol 的 $Zn(NO_3)_2·6H_2O$、3.75 mmol 的 $Ni(NO_3)_2·6H_2O$、5 mmol 的 $Fe(NO_3)_3·9H_2O$、1.2 g 的尿素和 1 g 的聚乙烯吡咯烷酮(pvp)溶解于 80 mL 的乙二醇溶液中，通过磁力搅拌得到均匀的溶液，再将该溶液转移到不锈钢反应釜中，在 200 ℃保持 16 h 进行水热反应。水热完成后，用去离子水和乙醇对前驱体分别离心洗涤 3 次，在 60 ℃的干燥箱中干燥 12 h，将前驱体粉末在马弗炉中 700 ℃下煅烧 5 h，得到空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球。

1.2 材料表征

通过 X 射线衍射仪(XRD，D8-Advance，Bruker)表征所制备样品的晶体结构，通过场发射扫描电子显微镜(FESEM，Tecnai-450，FEI)和透射电子显微镜(TEM，Talos F200X，FEI)研究样品的形貌和结构，采用 X 射线光电子能谱(XPS，Escalab 250Xi，Thermo Fisher)对产物的成分进行测试，用 N_2 吸附脱附仪(ASAP，2020，HD88，micromeritics)测量样品的比表面积及孔径分布。

1.3 电化学测量

分别称量质量比为 7∶2∶1的活性材料、乙炔黑、羧甲基纤维素钠(CMC)，放到研钵中干磨 1 h，滴加适量去离子水湿磨，将浆料均匀地涂覆在铜箔上，并置于 60 ℃下真空干燥 12 h，得到工作电极。在充满 Ar 的手套箱中进行电池组装，分别用 Whatman 玻璃纤维、钠片和 1 mol/L $NaClO_4$ 作为隔膜、对电极和电解液。组装的纽扣电池在电化学工作站(CHI 660E，Chenhua)和蓝电电池测试系统(CT 2001A，Land)中进行测试，以探索电极材料的储钠性能，其电压范围为 0.01～3.0 V。

2 结果与讨论

图 1(a)为所制备的空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球的 X 射线衍射图谱。图 1 中所呈现的衍射峰与 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 的标准(JCPDS No. 52-0277)卡片几乎完全一致，其中，在衍射角 2θ 为 18.4°、30.1°、35.5°、37.2°、43.2°、53.3°、57.2°和 62.8°的衍射峰，分别对应于(111)、(022)、(113)、(222)、(004)、(224)、(333)和(044)晶面，且无其他杂峰，这表明获得了高纯度的尖晶石型 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$。

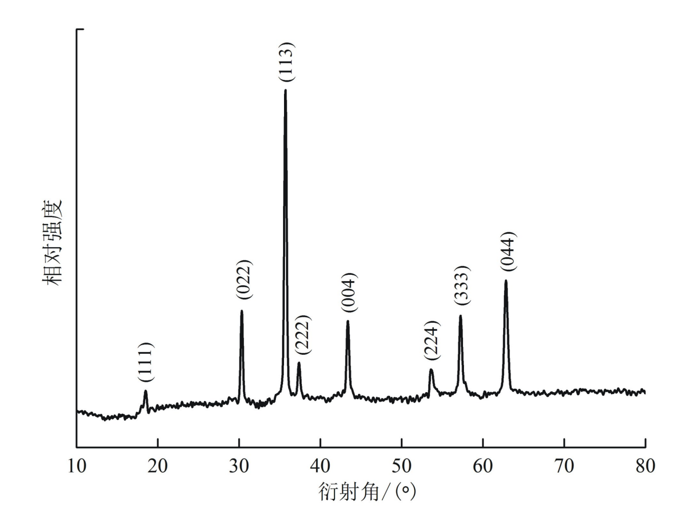


图 1 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 样品的 XRD 图

为了确定空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球的元素组成和价态，对其进行了 XPS 测试，如图 2 所示。从图 2(a)可看出，Fe 的 2p 峰的光谱中结合能(BEs)为 710.8、724.9 eV 的 2 个峰分别对应于 Fe 的 $2p_{3/2}$ 和 Fe 的 $2p_{1/2}$[18]。此外，在 719.5、32.3 eV 的 BEs 处检测到 2 个明显的卫星峰值。所有这些特性与典型的 Fe^{3+} 相符[18]。从图 2(b)可看出，2 个尖锐明显的峰分别位于 1 021.4、1 044.7 eV，分

别对应于Zn的 $2p_{3/2}$ 和Zn的 $2p_{1/2}$[19]。从图2(c)可看出，在862.3、876.7 eV处的峰是Ni的2p的卫星峰，而在856.2、872.8 eV处的峰是2个自旋双峰，具有 Ni^{2+}、Ni^{3+} 的特征[18]。另外，从图2(d)可看出，529.8 eV处代表的是金属氧键，531.5 eV处代表的是晶格氧键[13]。

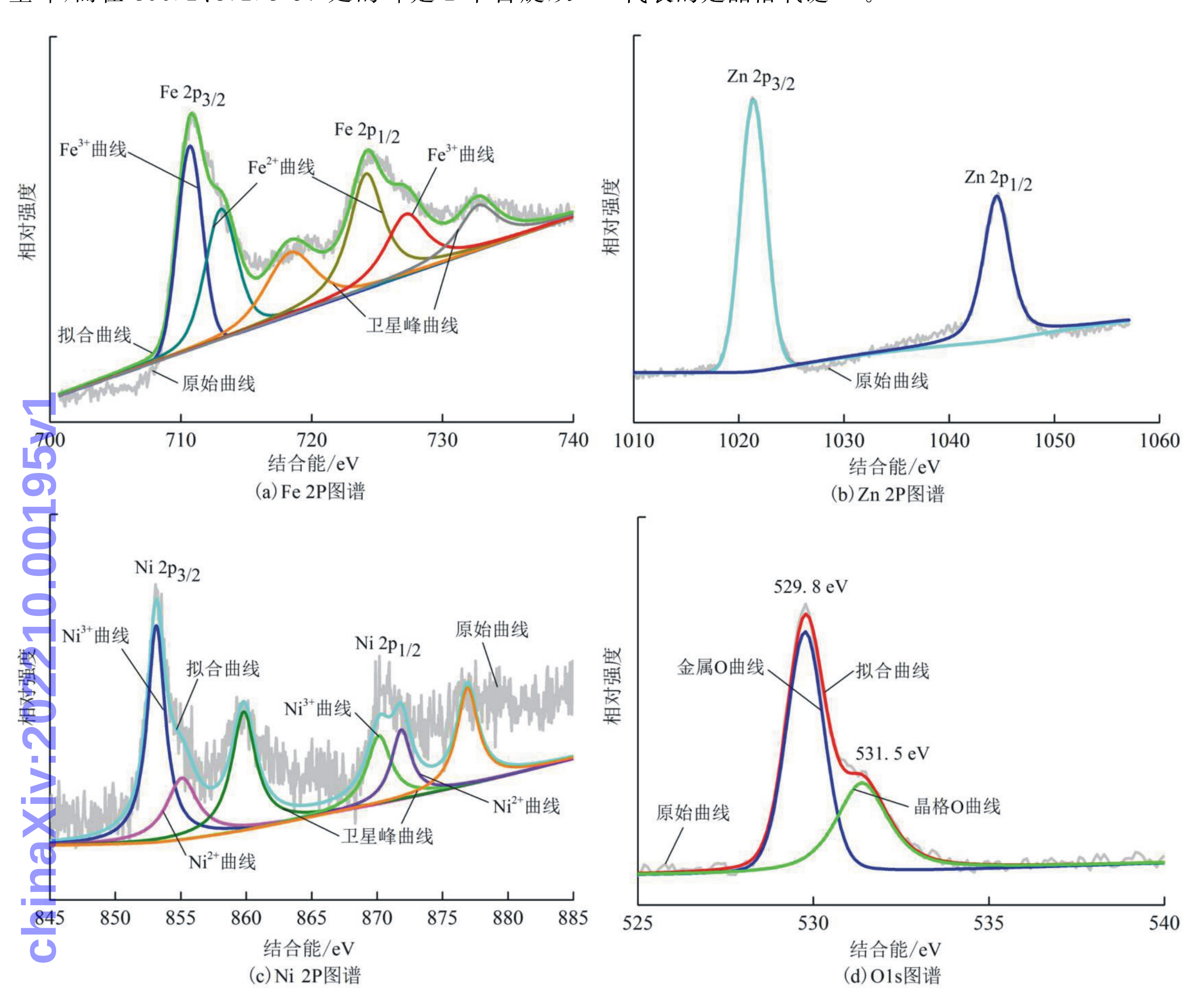
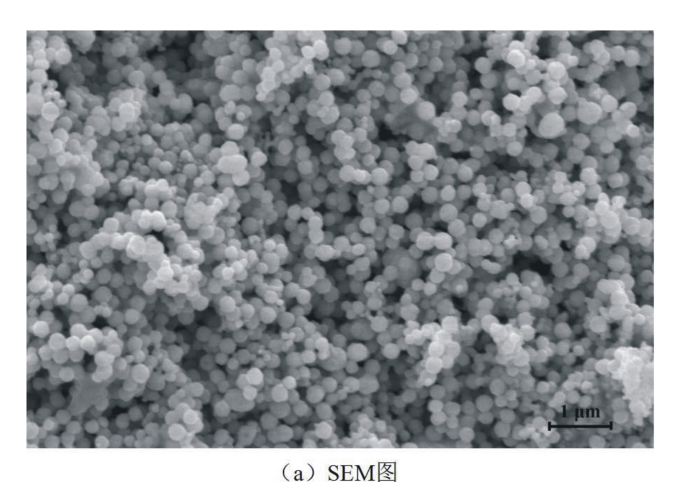


图2 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ **样品的XPS图谱**

所制备的 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 样品的扫描电子显微镜(SEM)如图3(a)所示。从图3(a)可看出，$Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 呈球状形貌，平均直径约为230 nm，且 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球分散均匀，几乎未发生聚集现象，这有利于提高循环寿命和容量保持率。此外，通过透射电子显微镜(TEM)测试以观察 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 样品的内部结构，图3(b)为TEM测试结果，可观察到 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球内部是空心的。空心结构形态有助于提高所获得的 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球的比表面积，在电化学循环过程中可增加电极与电解质间的接触面积，从而改善其电化学性能。

通过 N_2 吸附-脱附分析进一步确定 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球孔的结构类型。图4(a)为 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球的 N_2 吸附-脱附曲线，可看到典型的IV型等温线特征和明显的H1型磁滞回线，表明 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 样品存在介孔[13,20]。根据Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 计算得到的 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球的比表面积为32.6 m^2/g，根据图4(b)的孔径分布曲线可得 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球的平均孔径为43.5 nm。电极材料较高的比表面积有利于增强 Na^+ 的嵌/脱反应，最终获得优异的电化学性能。

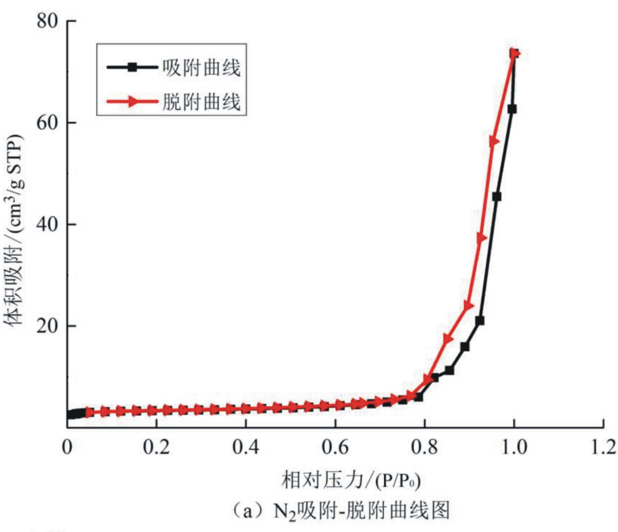
图5(a)为空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球电极的循环伏安(CV)曲线，其扫描速度和电位窗口分别为0.1 mV/s、0.01～3.0 V(vs. Na/Na^+)。在第一个



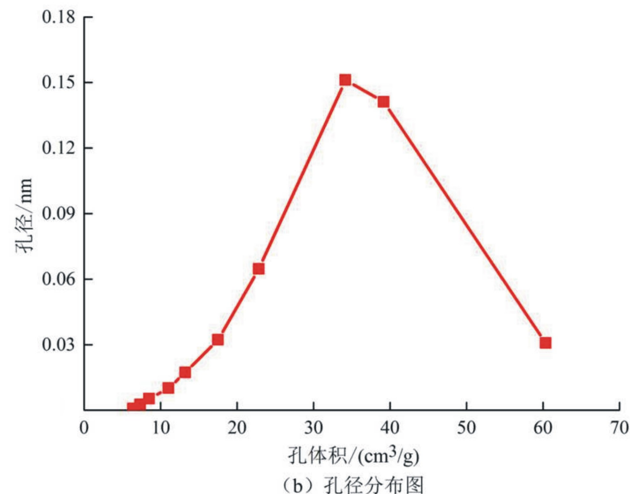
（a）SEM图

（b）TEM图

图 3 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 样品的 SEM、TEM 图



（a）N_2吸附-脱附曲线图



（b）孔径分布图

图 4 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 样品的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布

循环中，可以观察到约 0.5 V 处有一个明显的阴极还原峰，这可归因于 Fe^{3+}、Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 还原为单质 Fe、Ni 和 Zn 及固态电解质界面(SEI)膜和 Na_2O 的生成[9-10,21]。在阴极扫描中，阴极还原峰移至约 0.7 V，表明在第一个循环中出现了不可逆相，从而导致容量损失[22]。在阳极循环中，大约 1.5 V 处的强氧化峰是由于 Zn、Ni 和 Fe 分别氧化为 ZnO、NiO 和 Fe_2O_3[9-10]所致。显然，根据 CV 曲线可观察到第 2、3 个循环几乎相同，这意味着空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球电极具有出色的可逆性和结构稳定性。所有化学方程式均可表示为[7,23]

$$Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4+8Na^++8e^-\rightarrow xNi+(1-x)Zn+2Fe+4Na_2O; \quad (1)$$

$$xNi+(1-x)Zn+Na_2O\leftrightarrow xNiO+(1-x)ZnO+2Na^++2e^-; \quad (2)$$

$$2Fe+3Na_2O\leftrightarrow Fe_2O_3+6Na^++6e^-。 \quad (3)$$

空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球电极在 0.01～3.0 V 电压范围和 200 mA/g 的电流密度下的恒流充放电曲线如图 5(b)所示。对于空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球电极，其初始充电、放电比容量分别为 176.2、341.1 mA·h/g，库仑效率为 51.7%。空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球电极在第一个循环的放电比容量高于其充电比容量，这可能是由于电解质的不可逆分解或在电极上生成 SEI 层所致[21]。在第二个循环可得到 173.2、194.8 mA·h/g 的充电、放电容量，其库仑效率为 88.9%。在随后的循环，库仑效率始终保持在约 100%，这表明电极具有优异的可逆性。

空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球在 200、500 mA/g 电流密度下的循环结果如图 5(c)所示。在 200 mA/g 的电流密度下经 800 圈循环后的放电比容量为 178.5 mA·h/g，与第二次循环相比，容量保留率高达 91.6%。此外，在电流密度为 500 mA/g 的情况下经 800 次循环后，容量保持率与第二次循环相比为 89.3%。这表明空

心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球电极与文献[9-10,14]的铁基电极相比,具有更长的循环寿命。

图 5(d)为在各种电流密度下空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球的倍率性能。空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球电极在 100、200、500、1 000 和 2 000 mA/g 的电流密度下分别释放 212.7、191.4、148、121.8 和 100 mA•h/g 的放电比容量。当电流密度从 2 000 mA/g 变为 100 mA/g 时,放电比容量上升至 193.3 mA•h/g,这表明空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球的速率性能优于文献[14]。

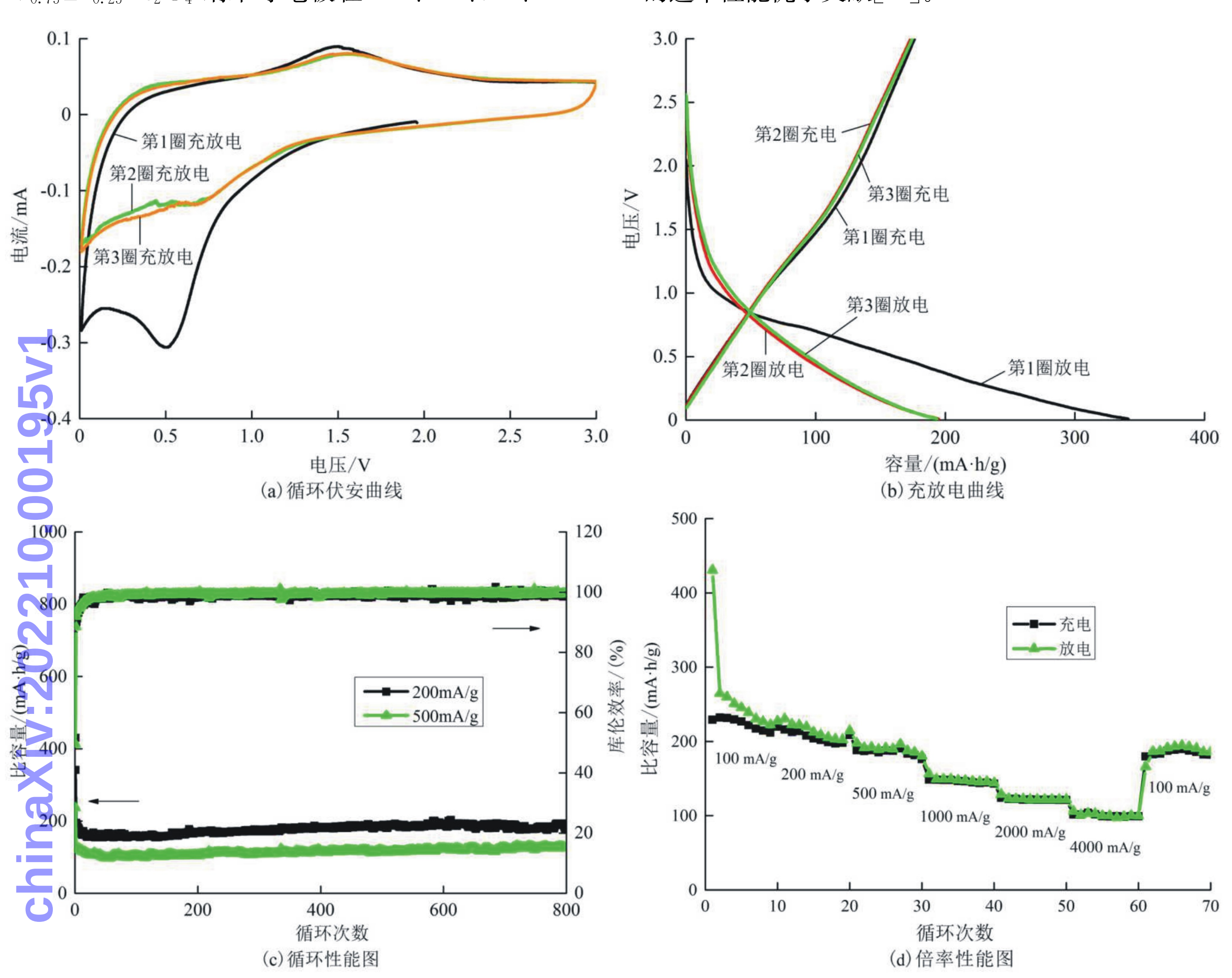


图 5 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ **电极的电化学性能**

空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球电极出色的电化学性能可归因于其特殊的结构形貌。一方面,空心球结构可大大减轻 Na^+ 嵌/脱过程中的体积膨胀,从而改善循环寿命;另一方面,空心纳米球结构不仅可缩短电子和离子的传输路径,而且可提供更高的比表面积,从而提高其速率性能和比容量。

4 结束语

通过简单的水热法成功地制备了具有良好分散性的直径约为 230 nm 的空心 $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 纳米球。该纳米球作为 SIB 负极材料时,在 200、500 mA/g 电流密度下长循环 800 圈后,分别还有 178.5、125.7 mA•h/g 的比容量,容量保持率与第二次循环相比分别为 91.6%和 89.3%,表现出的优异的长循环稳定性等电化学性能,可归因于其独特的空心和纳米结构形态。这种简单的水热法还将为合成其他单元或多元过渡金属氧化物提供一种新方法,该方法不仅可用于电池和超级电容器等储能领域,还可扩展到其他领域。

参考文献:

[1] SLATER M D, KIM D H, LEE E J, et al. Sodium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(80): 947-958.

[2] LIU Huan, JIA M, SUN Ning, et al. Nitrogen-rich mesoporous carbon as anode material for high-performance sodium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials

and Interfaces, 2015, 7(49): 27124-27130.

[3] FANG Yongjin, YU Xinyao, LOU Xiongwen. Formation of hierarchical Cu-doped $CoSe_2$ microboxes via sequential ion exchange for high-performance sodium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2018, 30(21): 1706668.

[4] LI Yueming, WANG Zhiguang, LI Linlin, et al. Preparation of nitrogen-and phosphorous co-doped carbon microspheres and their superior performance as anode in sodium-ion batteries[J]. Carbon, 2016, 99: 556-563.

[5] FANG Yongjin, XIAO Lifen, CHEN Zhongxue, et al. Recent advances in sodium-ion battery materials[J]. Electrochemical Energy Reviews, 2018, 1(3): 294-323.

[6] ZHANG Xiaojie, CHEN Taiqiang, YAN Dong, et al. $MgFe_2O_4$/reduced graphene oxide composites as high-performance anode materials for sodium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 180: 616-621.

[7] REDDY M V, QUAN C Y, TEO K W, et al. Mixed oxides, $(Ni_{1-x}Zn_x)Fe_2O_4$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1): molten salt synthesis, Characterization and Its lithium-storage performance for lithium ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(9): 4709-4718.

[8] MAO Junwei, HOU Xianhua, HUANG Fengsi, et al. Zn substitution $NiFe_2O_4$ nanoparticles with enhanced conductivity as high-performances electrodes for lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 676: 265-274.

[9] WU Fengmin, WANG Xiaowei, LI Mei, et al. A high capacity $NiFe_2O_4$/RGO nanocomposites as superior anode materials for sodium-ion batteries[J]. Ceramics International, 2016, 42(15): 16666-16670.

[10] ZHOU Kaiqiang, KANG Meiling, HE Xiaoqing, et al. A multi-functional gum arabic binder for $NiFe_2O_4$ nanotube anodes enabling excellent Li/Na-ion storage performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(34): 18138-18147.

[11] CHERIAN C T, REDDY M V, RAO G V S, et al. Li-cycling properties of nano-crystalline $(Ni_{1-x}Zn_x)Fe_2O_4$ ($0 \leqslant x \leqslant 1$)[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(5): 1823-1832.

[12] LI Linlin, JIN Bo, LANG Xingyou, et al. Facile synthesis of $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) as anode materials for lithium storage[J]. ChemPlusChem, 2016, 81(11): 1174-1181.

[13] LUO Xiangwei, ZHANG Xiuyun, CHEN Lin, et al. Mesoporous $ZnMn_2O_4$ microtubules derived from a biomorphic strategy for high-performance lithium/sodium ion batteries[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2018, 10(39): 33170-33178.

[14] GUO Yuan, ZHU Youyu, YUAN Chao, et al. $MgFe_2O_4$ hollow microboxes derived from metal-organic-frameworks as anode material for sodium-ion batteries[J]. Materials Letters, 2017, 199: 101-104.

[15] LIU Jun, YANG Zhenzhong, WANG Jiaqing, et al. Three-dimensionally interconnected nickel-antimony intermetallic hollow nanospheres as anode material for high-rate sodium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2015, 16: 389-398.

[16] YU Meng, HUANG Ying, WANG Ke, et al. Complete hollow $ZnFe_2O_4$ nanospheres with huge internal space synthesized by a simple solvothermal method as anode for lithium ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2018, 462: 955-962.

[17] ZHANG Chun, JIN Chengzhao, TENG Guixiang, et al. Controllable synthesis of hollow $MnFe_2O_4$ by self-etching and its application in high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 365: 121-131.

[18] LI Deming, LI Guangda, GE Huaiyun, et al. Fabrication of $CoFe_2O_4$ and $NiFe_2O_4$ nanoporous spheres as promising anodes for high performance lithium-ion batteries[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(24): 15501-15507.

[19] KIM J G, KIM Y M, NOH Y, et al. Formation of carbon-coated $ZnFe_2O_4$ nanowires and their highly reversible lithium storage properties[J]. RSC Advances, 2014, 4(53): 27714-27721.

[20] ZHOU Shuangxi, LUO Xiangwei, CHEN Lin, et al. $MnCo_2O_4$ nanospheres for improved lithium storage performance[J]. Ceramics International, 2018, 44(15): 17858-17863.

[21] LI Yuzhu, MENG Yanshuang, LIU Xinglian, et al. Double-protected zinc ferrite nanospheres as high rate and stable anode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2019, 442: 227256-227264.

[22] FU Yanqing, WEI Qiliang, WANG Xianyou, et al. Porous hollow α-Fe_2O_3@TiO_2 core-shell nanospheres for superior lithium/sodium storage capability[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(26): 13807-13818.

[23] PEI F T, STEVIN S P, YOGESH S, et al. Electrospun $Zn_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ nanofibers as anodes for lithium-ion batteries and the impact of mixed transition metallic oxides on battery performance[J]. ACS Applied Materials and Interfaces. 2013, 5(12): 5461-5467.

编辑：张所滨